

DERWENT- 2003-293866

ACC-NO:

DERWENT- 200329

WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Absorbent, for gas odorant, e.g. for fuel cell, contains silica gel with preset specific surface area and center pore diameter

Basic Abstract Text - ABTX (3):

USE - For removing gas odorant (claimed), from domestic fuel cells and motor vehicle fuel cells.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-24776

(P2003-24776A)

(43)公開日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

(51)Int.Cl.⁷
B 0 1 J 20/10
// C 1 0 L 3/10

識別記号

F I
B 0 1 J 20/10
C 1 0 L 3/00

テ-マ-ト(参考)
D 4 G 0 6 6
C
B

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2001-213452(P2001-213452)

(22)出願日

平成13年7月13日 (2001.7.13)

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 青柳 功

埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式
会社ジャパンエナジー内

(74)代理人 100090941

弁理士 藤野 清也 (外2名)

F ターム(参考) 4G066 AA15D AA18D AA22B AA26D

AA27D BA23 BA26 CA22

DA04

(54)【発明の名称】 ガス着臭剤の除去方法およびそれに用いる吸着剤

(57)【要約】

【課題】都市ガスまたはLPGに含まれるガス着臭剤を効率よく吸着除去する吸着剤、およびそれを用いたガス着臭剤の除去方法を安価に提供する。

【解決手段】本発明のガス着臭剤用の吸着剤は、中央細孔径が4nm以下で、比表面積が600m²/g以上のシリカゲルを含むことを特徴とする。また、本発明は、前記吸着剤とガス着臭剤を含むガスを気体空間速度(GHSV)1,000~100,000hr⁻¹の条件下に接触させるガス着臭剤用の除去方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】中央細孔径が4 nm以下で、比表面積が600 m²/g以上のシリカゲルを含むことを特徴とするガス着臭剤用の吸着剤。

【請求項2】中央細孔径が4 nm以下で、比表面積が600 m²/g以上のシリカゲルを含む吸着剤とガス着臭剤を含むガスを気体空間速度(GHSV)1,000~100,000 hr⁻¹の条件で接触させることを特徴とするガス着臭剤の除去方法。

【請求項3】シリカゲルが、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛および鉄からなる群から選択された1種または2種以上の金属が担持された金属担持シリカゲルである請求項1に記載の吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素系ガス中に着臭剤として含まれる硫黄化合物を吸着除去する方法、およびそれに用いる吸着剤に関し、特に都市ガス、液化石油ガス(LPG)などに微量添加されているガス着臭剤の除去方法、およびそれに用いる吸着剤に関する。

【0002】

【従来技術】都市ガス、LPGなどは炭化水素を成分とした燃料として用いられている。これらの炭化水素自体は、無色透明、無臭性のガス状態であるため、漏れた場合に検知しにくい。このため、ガス着臭剤が添加されている。ガス着臭剤としては、メルカプタンやスルフィドなどの有機硫黄化合物が専ら用いられている。

【0003】近年、環境保全や高効率なエネルギー利用の観点から、都市ガス、LPGなどの炭化水素を水蒸気改質して得られた水素を用いる燃料電池システム(コジェネレーションシステム)や燃料電池自動車の開発が進められている。ところが、都市ガスやLPGに含まれるガス着臭剤の有機硫黄化合物は、水蒸気改質の触媒の活性を低下させるので、炭化水素ガス中に含まれる硫黄量を1 ppm以下のオーダーに低減することが必要となる。

【0004】硫黄化合物の吸着剤としては、活性炭、ゼオライト、金属酸化物などが知られている。しかしながら、活性炭は満足する吸着性能が期待できず、一方、ゼオライトは、その中である種のものは、高い吸着性能を示すが、複雑な製造工程を要する結果、高価であり、業務用ないし家庭用の燃料電池あるいは自動車用の燃料電池などの燃料ガスを処理する汎用的な用途には実用性に欠ける。さらに、燃料電池システムは、通常、分散配置されるため、小型で、メンテナンスの容易性が求められる。また、吸着剤としては、常温かつ比較的低い圧力で供給される都市ガスのような燃料ガスを処理しなければならないので、常温常圧で処理して高い吸着性能を発揮することが求められる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記問題を解決するものであり、特に、水蒸気改質器の原料である燃料ガスに含まれるガス着臭剤を効率よく吸着除去する吸着剤、およびそれを用いたガス着臭剤の除去方法を安価に提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決する手段】本発明者は、ある種のシリカゲルの吸着特性がこのような用途に適していることを見出し、本発明を完成した。本発明のガス着臭剤の吸着剤は、中央細孔径が4 nm以下で、比表面積が600 m²/g以上のシリカゲルを含むことを特徴とする。また、本発明のガス着臭剤の除去方法は、中央細孔径が4 nm以下で、比表面積が600 m²/g以上のシリカゲルを含む吸着剤とガス着臭剤を含むガスを気体空間速度(GHSV)1,000~100,000 hr⁻¹の条件で接触させることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】【吸着剤】本発明で使用する吸着剤は、中央細孔径が4 nm以下で、比表面積が600 m²/g以上のシリカゲルを含むものであり、シリカゲルの含有量は20重量%以上、特に60重量%以上が好ましい。他の成分としては、活性炭、ゼオライト、アルミナなどを配合することができるが、特に、ゼオライトが20~80重量%、特に20~40重量%配合されることが好ましい。

【0008】【シリカゲル】本発明で用いる上記シリカゲルは、中央細孔径が4 nm以下、好ましくは2 nm以下であり、また、比表面積が600 m²/g以上、好ましくは650~750 m²/gである。さらに、シリカゲルの特徴としては、マイクロボアを有するものが好ましい。シリカゲルは、例えば、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)の水溶液を氷冷しておき、これに氷冷した塩酸を攪拌しながら加え、pHを約1にしてゾルをつくる。放置して熟成した後、沪過した液を約60°Cに加温してゲル化させ、適当な大きさに切って水洗し、少し乾燥して乾燥ゲルとなったときさらに流水でよく洗って可溶性塩を除いた後、約110°Cで乾燥してガラス状のゲルとして得ることができる。本発明で用いるシリカゲルは、上記の中央細孔径および比表面積となるようにpH、温度、およびその他の製造条件を適宜制御して、製造することができる。

【0009】また、シリカゲルは、既に様々な物性を有する多種、多様のものが市販されているので、それらの中から上記の物性に合うものを適宜選択し、本発明に用いることができる。さらに、本発明で使用するシリカゲルは、金属成分が担持されているものであってもよい。担持される金属としては、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、鉄などが挙げられる。特に亜鉛、鉄などが好ましい。担持量としては、担持される金属とし

て、0.1～20重量%、特には1～10重量%が好ましい。金属担持シリカゲルは、アンモニウム塩、硝酸塩等の金属塩の水溶液を含浸、練り込み、滴下、噴霧など、公知の方法で、シリカゲルに所定量の金属が担持されるように添加し、100～130°Cで乾燥した後、乾燥物をそのまま約400°Cで焼成する方法により得ることができる。

【0010】〔ガス着臭剤〕本発明において、除去の対象となるガス着臭剤としては、メルカブタン系のターシャリーブチルメルカブタン(TBM)など、スルフィド系ではジメチルサルファイド(DMS)、テトラヒドロチオフェン(THT)、また、硫化カルボニルなどが挙げられる。このメルカブタン系とスルフィド系の両方の硫黄化合物を含む場合にも好ましく用いられる。都市ガス、LPGに混入されている着臭剤は、配給業者や製造者によって異なるものが使用されていることがある。このため、固定式の燃料電池であれば、そこで使用される燃料ガスに含まれている特定の着臭剤に有効な吸着剤を用いることができるが、可搬式あるいは燃料電池自動車などの場合、多種類の着臭剤化合物に有効に適用できる吸着剤を用いることが要求される。本発明の吸着剤はこのような用途に使用することができ、優れた吸着性能(脱硫効果)を発揮する。また、本発明の吸着剤は、着臭剤に限らず、炭化水素系の硫黄化合物、例えば、H₂S、メルカブタン類、メチルサルファイド、チオフェンなども有効に吸着除去することができる。

【0011】〔燃料ガス〕本発明で対象とする燃料ガスは、ガス着臭剤が添加されているもので、いわゆる都市ガス、LPGなどであり、炭素数1～4の炭化水素を主成分とする。燃料電池等の水素ガスを製造する原料に用いる場合、水蒸気改質の前処理として、改質触媒の有機硫黄化合物であるガス着臭剤を炭化水素(燃料ガス)中から除去することが要求される。本発明の吸着剤および除去方法は、メタン、エタン等のガス状炭化水素、天然ガス、石炭ガス等の炭化水素を主成分とし、微量の硫黄化合物を含有するガスにも適用でき、特に、燃料電池用ガス改質装置、水素製造装置、都市ガス製造装置などに使用する原料ガスに有用である。

【0012】〔吸着操作〕本発明において、上記の吸着剤を適用する吸着条件は、ガス流量(GHSV)は、1,000～100,000 hr⁻¹であり、特には3,000～12,000 hr⁻¹が好ましい。温度は、0～100°C、特には20～40°Cが好ましい。圧力は、1

～10 kg/cm²G、特には1～2 kg/cm²Gが好ましい。上記の吸着剤をこのような吸着条件下に適用することによって、都市ガス、LPGなどの燃料ガス中の硫黄含有量を硫黄元素基準で1重量ppm以下、特には0.2重量ppm以下とすることができます。

【0013】

【実施例】本発明を以下の実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

10 【0014】実施例1

吸着剤として各種の市販のシリカゲル(A～F)を使用して、それぞれのガス着臭剤(テトラヒドロチオフェン(THT))吸着性能を評価した。シリカゲルA～Fの物性(中央細孔径および比表面積)と共にその評価結果を表1に示す。なお、シリカゲルの物性測定およびTHT吸着性能の評価試験は、次のようにして行った。

【0015】(1) 比表面積および中央細孔径の測定
シリカゲルの比表面積および細孔分布は、比表面積/細孔分布測定装置(例えば、ASAP 2400、島津製作所)やT-PLOT法などの公知の方法を用いて測定することができる。使用ガスによって多少測定値はばらつくことがある。本実施例においては、窒素ガスを用いたT-PLOT法で測定した。中央細孔径は、細孔容積が50%となるときの細孔分布(メソポア分布)における細孔径(直径)として求めた。

【0016】(2) 吸着性能評価試験

吸着剤を1ml充填した反応管(20mmφ×300mm)をHITACHI Gas Chromatograph 163の加熱炉内に設置し、窒素ガスを100ml/分で流しながら昇温し、30 120°Cで1時間保持して系内を乾燥した。次いで40°Cまで放冷した後、反応管(吸着剤)温度40°C、圧力1kg/cm²の条件下に、テトラヒドロチオフェン(THT)濃度を100ppmに調整した窒素ガスを200ml/分(GHSV: 12000 hr⁻¹)で流し、反応管出口のTHT濃度を検知管で測定した。反応管出口のTHT濃度は、経過時間と共に上昇し、その濃度が1ppmになるまでの時間を求め吸着性能を評価した。表中の相対吸着性能は、シリカゲルBが破過濃度1ppmに達するまでの破過時間を50としてそれに対する相

40 対値として示した。

【0017】

【表1】

5

6

	中央細孔径 nm	比表面積 m ² /g	相対吸着性能
シリカゲルA	1.67	743	29
シリカゲルB	1.66	687	50
シリカゲルC	6.33	400	4
シリカゲルD	1.74	681	46
シリカゲルE	1.65	758	14
シリカゲルF	8.77	382	3

【0018】表1から、本発明で規定する比表面積および中央細孔径の範囲内の吸着剤（シリカゲルA、B、DおよびE）は、本発明の範囲を外れるシリカゲルCおよびFと比し、格段に優れた吸着性能を有している。

【0019】実施例2

実施例1のシリカゲルBに金属（銅、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛および鉄）を下記のようにして調製した金属担持吸着剤について、実施例1と同様にシリカゲルBに対する相対吸着性能を求め、評価した。

【0020】【金属担持吸着剤の調製】金属担持吸着剤は、シリカゲルBに担持金属の硝酸塩水溶液を含浸させ、次いで乾燥した後、焼成して調製した。具体的には、10gのシリカゲルBに、銅イオンとして10重量%濃度の硝酸銅水溶液を徐々に滴下して含浸させ、次い*

10*で130°Cで5時間乾燥させた後、400°Cで1時間焼成して、4重量%の銅を担持した銅担持シリカゲルを得た。また、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛および鉄についても同様に、シリカゲルBに、それぞれ金属イオンを10重量%含有する硝酸塩水溶液を滴下含浸させて4重量%の前記金属を担持する金属担持シリカゲルの吸着剤を調製した。さらに、鉄担持シリカゲルについては、硝酸鉄水溶液の滴下含浸量を調整して、前記4重量%の鉄担持シリカゲルの他に、2、8および16重量%の鉄担持シリカゲルを調製した。上記のようにして求めた金属担持吸着剤の相対吸着性能を表2に示す。

【0021】

【表2】

	相対吸着性能
シリカゲルB	50
シリカゲルB-F e (2)*	50
シリカゲルB-F e (4)	73
シリカゲルB-F e (8)	34
シリカゲルB-F e (16)	24
シリカゲルB-C u (4)	60
シリカゲルB-N i (4)	43
シリカゲルB-C o (4)	46
シリカゲルB-M n (4)	47
シリカゲルB-Z n (4)	64

注）“B-”右の記号は担持金属の元素記号を示し、
()内の数値は担持量(重量%)を示す。

【0022】表2において、金属担持量は、担持量を変えて調製した鉄担持吸着剤から4重量%前後が相対吸着性能に優れていることがわかる。また、金属種としては、特に鉄および亜鉛を担持したシリカゲル吸着剤が相対吸着性能に優れていることがわかる。

【0023】実施例3

シリカゲル吸着剤（シリカゲルB）について、吸着性能に及ぼす温度の影響を、実施例1と同様にシリカゲルB※

※に対する相対吸着性能として温度120°C、40°Cおよび20°Cにおける吸着性能を求めて評価した。また、4重量%の鉄担持シリカゲル（シリカゲルB-F e (4)）についても、温度40°Cおよび20°Cにおける吸着性能を求めて評価した。その結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

	温度 ℃	相対吸着性質
シリカゲルB	120	3
シリカゲルB	40	50
シリカゲルB	20	67
シリカゲルB-F e (4)	40	73
シリカゲルB-F e (4)	20	57

【0025】表3から、シリカゲル単独の場合、上記の温度範囲においては、低い程、吸着性能が高い傾向を示し、一方、鉄担持シリカゲルの場合は、温度が低くなると吸着性能が低くなる傾向を示すことがわかる。

【0026】

【発明の効果】本発明は、中央細孔径が4 nm以下で、*

10*比表面積が600 m²/g以上のシリカゲルを含むガス着臭剤用の吸着剤、および該吸着剤を用いるガス着臭剤用の除去方法であるから、ガス着臭剤を安価に効率よく吸着除去することができる。特に、業務用ないし家庭用燃料電池あるいは自動車用燃料電池などの燃料ガスのガス着臭剤を吸着除去するために有用である。